

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09041252 A

(43) Date of publication of application: 10 . 02 . 97

(51) Int. Cl

D04H 1/42

(21) Application number: 07190936

(71) Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22) Date of filing: 26 . 07 . 95

(72) Inventor: TAKEI KUNIHIKO
ISHII HIROSHI

(54) NONWOVEN FABRIC MADE OF
POLYPROPYLENE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonwoven polypropylene fabric composed of a polypropylene having excellent stability in spinning, free from surface tackiness and having excellent heat-sealability.

SOLUTION: This nonwoven polypropylene fabric is

composed of a polypropylene produced by using a catalyst containing a metallocene compound. The polypropylene preferably contains 0-10mol% of ethylene unit and has an MFR of 15-100g/10min and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.3-2.5. The nonwoven fabric preferably has an MIU (surface frictional resistance) of ≤ 0.3 and a heat-sealing strength of $\geq 0.5\text{kg}/5\text{cm}$.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-41252

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl.⁶

D 0 4 H 1/42

識別記号

序内整理番号

F I

D 0 4 H 1/42

技術表示箇所

K

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平7-190936

(22)出願日

平成7年(1995)7月26日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 武居邦彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 石井浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン製不織布

(57)【要約】

【課題】 紡糸成形時の安定性に優れたポリプロピレンから形成され、表面ベタツキ感がなく、かつヒートシール性にも優れたポリプロピレン製不織布を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン製不織布は、メタロセン化合物を含む触媒を用いて製造されたポリプロピレンを含んで形成される。このポリプロピレンは、エチレン単位を0~10モル%の量で含有し、MFRが1.5~10.0g/10分であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.3~2.5であることが好ましい。ポリプロピレン製不織布は、MIU(表面摩擦抵抗値)が0.3を超えることなしに、ヒートシール強度が0.5kg/5cm以上であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】メタロセン系触媒を用いて製造されたポリプロピレンからなるポリプロピレン製不織布。

【請求項 2】前記ポリプロピレンは、エチレンから導かれる単位を0～10モル%の量で含有し、メルトフロー率(MFR:ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重下)が15～100g/10分であり、分子量分布(M_w/M_n)が1.3～2.5であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン製不織布。

【請求項 3】MIU(表面摩擦抵抗値)が0.3を超えることなしにヒートシール強度が0.5kg/5cm以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン製不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ポリプロピレン製不織布に関し、さらに詳しくは従来のポリプロピレン製不織布に比べて表面ベタツキ感がなく、ヒートシール性にも優れたポリプロピレン製不織布に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来よりポリプロピレン製不織布は、手術着、紙おむつ、生理用品などの医療・衛生材、包装材などの産業資材、油吸着材などの工業資材、ごみ袋の日用雑貨などの種々の用途に広範に利用されている。

【0003】このようなポリプロピレン製不織布は、種々の紡糸法により得られた纖維を、次いでこの纖維をシート状に融着あるいは接着することにより製造されるが、一般的には溶融紡糸法により、ポリプロピレンを溶融混練して紡糸口金から押出すことにより得られたフィラメント(纖維)を得て、次いでこれをシート状に形成することにより製造されている。

【0004】ところでこのようなポリプロピレン製不織布を形成するポリプロピレンは、従来一般的に固体状チタン系触媒を用いて製造されているが、このようなポリプロピレンの分子量分布(M_w/M_n)は通常2.6以上であって、分子量分布が広い。このため従来公知のポリプロピレンは、上記のように紡糸口金からフィラメントとして溶融押出する際に、紡糸設定温度では流れ(溶融樹脂)量が多すぎたり、少なすぎたりして紡糸安定性に劣り、また紡糸可能な樹脂温度も狭い範囲に限られていた。また得られる不織布のヒートシール性も不十分であった。

【0005】このポリプロピレン製不織布のヒートシール性を向上させるためには、ポリプロピレンとしてエチレン共重合成分を含むポリプロピレンを用い、このエチレン成分含有量を増加させればよいことが知られているが、これによって不織布表面がベタつくという新たな問題点を生じている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、紡糸成形時の安定性に優れたポリプロピレンから形成され、表面ベタツキ感がなく、かつヒートシール性にも優れたポリプロピレン製不織布を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン製不織布は、メタロセン系触媒を用いて製造されたポリプロピレンからなることを特徴としている。

10 【0008】このポリプロピレンは、エチレンから導かれる単位を0～10モル%の量で含有し、メルトフロー率(MFR:ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重下)が15～100g/10分であり、分子量分布(M_w/M_n)が1.3～2.5であることが好ましい。

【0009】このポリプロピレンは、紡糸成形時の安定性に優れている。本発明に係るポリプロピレン製不織布は、表面ベタツキ感がなく、かつヒートシール性にも優れているが、MIU(表面摩擦抵抗値)が0.3を超えることなしにヒートシール強度は0.5kg/5cm以上であることが好ましい。

【0010】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るポリプロピレン製不織布について具体的に説明する。本発明に係るポリプロピレン製不織布は、後述するようなメタロセン系触媒を用いて製造されたポリプロピレンを少なくとも含んでいる。

30 【0011】まずこのポリプロピレンについて説明する。本発明で用いられるポリプロピレンは、プロピレンから導かれる単位(以下プロピレン成分)を90モル%以上含むものであって、たとえばプロピレンホモポリマー、プロピレンと他のオレフィンとのランダム共重合体、ブロック共重合体などである。

【0012】プロピレンと共に重合されていてもよい他のオレフィンとしては、炭素数2～20のプロピレン以外のα-オレフィン、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンタン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、炭素数5～24の環状オレフィン、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、さらにはステレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどが挙げられる。

40 【0013】本発明で用いられるポリプロピレンは、このような他のオレフィンから導かれる単位を、0～10モル%の量で含有していてもよい。このような他のオレフィンのうちではエチレンが好ましく、本発明で用いられるポリプロピレンは、エチレンから導かれる単位(以

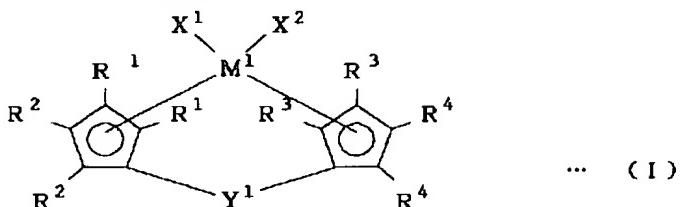
50 れるポリプロピレンは、エチレンから導かれる単位(以

下エチレン成分)を0~10モル%の量で含有していくてもよい。

【0014】本発明で用いられるポリプロピレンのメルトフローレート(MFR:ASTMD1238、230°C、2.16kg荷重下)は15~100g/10分、好ましくは15~80g/10分であることが望ましい。

【0015】またこのポリプロピレンの分子量分布(M_w/M_n)は1.3~2.5であることが望ましい。この分子量分布は、ゲルパーキュイションクロマトグラフィーGPCにより求めることができる。

【0016】上記のような本発明で用いられるポリプロピレンは、紡糸成形時の安定性に優れている。このポリプロピレンは、メタロセン系触媒を用いて製造される*



【0019】式中、M¹は、周期律表第IV~VIB族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタンクスチタンであり、好ましくはジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムである。

【0020】R¹、R²、R³およびR⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。R¹、R²、R³およびR⁴で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R¹、R²、R³およびR⁴が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれ例えばR¹とR¹などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合せを示している。

【0021】炭素原子数1~20の炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラゼニル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。

【0022】これらの炭化水素基が結合して形成する環

*が、本発明では、

[A] 周期律表第IV~VIB族遷移金属化合物と、

[B] この遷移金属化合物[A]を活性化させうる化合物であって、かつ(B-1)有機アルミニウム化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されるメタロセン系触媒が用いられる。

【0017】本発明で用いられる遷移金属化合物(メタロセン化合物)[A]は、下記式で示される。

【0018】

【化1】

としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテニン環、インデン環などの縮環基、ベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテニン環、インデン環などの縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0023】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0024】さらにケイ素含有基としては前記以外の-SiR₃〔ただし、Rは、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数6~10のアリール基〕で表される基が挙げられる。

【0025】酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0026】さらに酸素含有基としては-O-SiR₃〔ただし、Rは、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数6~10のアリール基〕で表さ

れる基が挙げられる。

【0027】イオウ含有基としては前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。さらにイオウ含有基としては前記以外の-*S R* [ただし、Rは、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数6～10のアリール基]で表される基が挙げられる。

【0028】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0029】さらに窒素含有基としては前記以外の-*N R₂* [ただし、Rは、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数6～10のアリール基]で表される基が挙げられる。

【0030】リン含有基としてはジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどのfosfino基などが挙げられる。さらにリン含有基としては前記以外の-*PR₃* [ただし、Rは、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数6～10のアリール基]で表される基が挙げられる。

【0031】ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。これらのうち炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数1～4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0032】X¹およびX²は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0033】炭化水素基としては、炭素原子数1～20の炭化水素基が好ましく、具体的には、R¹、R²、R³およびR⁴と同様の基を挙げることができる。ハロゲン化炭化水素基としては、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基が好ましく、具体的には、R¹、R²、R³およびR⁴と同様の基を挙げることができる。

【0034】酸素含有基およびハロゲン原子としては、R¹、R²、R³およびR⁴と同様の基または原子が例示できる。イオウ含有基としては、R¹、R²、R³およびR⁴と同様の基、ならびにメチルスルfonyate、トリフルオロメタンスルfonyate、フェニルスルfonyate、ベンジルスルfonyate、p-トルエンスルfonyate、トリメチルベンゼンスルfonyate、トリイソ

ブチルベンゼンスルfonyate、p-クロルベンゼンスルfonyate、ペンタフルオロベンゼンスルfonyateなどのスルfonyate基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

【0035】ケイ素含有基としては、前記と同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルfonyate基であることが好ましい。

【0036】Y¹は、炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のグルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR⁵-、-P(R⁵)₂、-P(O)(R⁵)₂、-BR⁵-または-A₁R⁵- [ただし、R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である]を示す。

【0037】炭化水素基としては、炭素数1～20の2価の炭化水素基が好ましく、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0038】ハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基が好ましく、具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0039】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル基；アリールジシリル基などが挙げられる。

【0040】2価のグルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をグルマニウムに置換した基などが挙げられる。さらに2価のケイ素含有基、2価のグルマニウム含有基、2価のスズ含有基としては、下記【化16】で表される基のうち、ケイ素、グルマニウム、スズのうちいずれか1つを含む基が挙げられる。

【0041】これらの中では、ジメチルシリレン基、ジ

フェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基が特に好ましい。以下に、前記式(I)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

【0042】rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-メチルシクロペンタジエニル)-(3-メチルイソブチル) ジルコニウムジクロリド、イソブロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-(3-メチルイソブチル) ジルコニウムジクロリド、イソブロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-(3-メチルイソブチル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-メチルシクロペンタジエニル)-(3-メチルイソブチル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-(3-メチルイソブチル) ジルコニウムジクロリドなど。

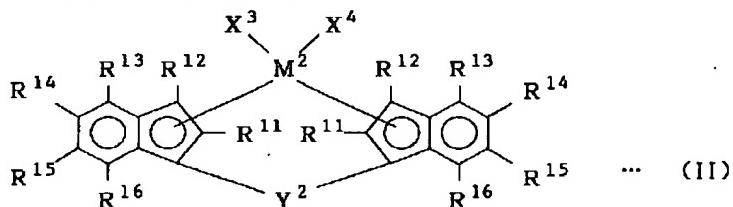
* インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソブロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0043】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタンクステンにえた化合物を挙げることもできる。

【0044】本発明では、前記式(I)で表される第IVB族遷移金属化合物のうち、下記一般式(II)、(II-I)または(IV)で表される第IVB族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の第IVB族遷移金属化合物を用いることが望ましい。

【0045】

【化2】



【0046】式中、M²は周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹¹は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1～6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0047】これらのうちインデニル基に結合した炭素が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0048】R¹²、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR¹¹と同様の炭素数1～6の炭化水素基を示す。R¹³は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素数6～16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどである。これらのうちフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリルであることが好ましい。

【0049】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0050】X³およびX⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基としては前記と同様の原子および基を例示することができる。また、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素数1～20の炭化水素基にハロゲン原子が置換した基を例示することができる。

【0051】酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0052】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフオネート、ベンジルスルフオネート、p-トルエンスルフオネート、トリメチルベンゼンスルフオネート、トリイソブチルベンゼンスルフオネート、p-クロルベンゼンスルフオネート、ペンタフルオロベンゼンスルフオネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0053】これらのうち、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。Y²は、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹¹-、-P(R¹¹)₂、-P(O)(R¹¹)₂、-BR¹¹-または-A₁R¹¹-〔ただし、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などである。

【0054】また、R¹¹は、前記と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらのうちY²は、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であること

が好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0055】以下に上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-

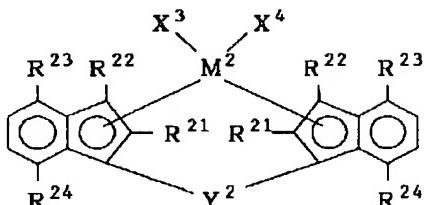
- ビス{1-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α-ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o,p-ジクロロフェニル)フェニル-1-インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ブロモフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-トリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2-フェニル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチ

ル} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-neオペンチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-neオペンチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェリニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

【0056】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、通常前記一般式(II)で表される第IVB族遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0057】このような第IVB族遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

*



【0060】式中、M²は周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R²¹およびR²²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基としては、前記一般式(II)に例示したものと同様である。

【0061】窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、ジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどが挙げられる。

【0062】これらのうちR²¹は、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数1~3の炭化水素基であることが好ましい。R²²は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0063】R²およびR²⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~20のアルキル基を示し、具体的には前記一般式(II)に例示したものと同様である。これらのうちR²⁴は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。

【0064】R²⁴は、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。X³およびX⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式(II)の定義と同様である。

【0065】Y²は、前記一般式(II)の定義と同様である。以下に上記一般式(III)で表される第IVB族遷移金属化合物の具体的な例を示す。

【0066】rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-

* 【0058】次に、一般式(III)で表される第IVB族遷移金属化合物について説明する。

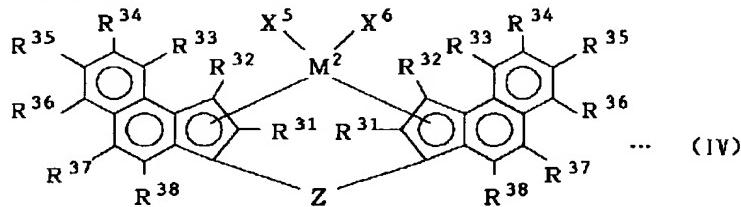
【0059】

【化3】

... (III)

- n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}

ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-クロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト) 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト) 、rac-ジメチルシリレン*



【0072】式中、M²は周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³¹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは、塩素原子または臭素原子、炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基、-NR₂、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または-PR₂基【ただし、Rは、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、または炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基】を示す。

【0073】R³²~R³⁸は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記R³¹と同様の原子または基を示し、これらのR³²~R³⁸で示される基のうち隣接する少なくとも

(9) 16

*-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4, 6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなど。

【0067】これらのの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0068】本発明では、通常前記一般式(III)で表される第IVB族遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることができる。

【0069】上記のような一般式(III)で表される第IVB族遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0070】次に、一般式(IV)で表される第IVB族遷移金属化合物について説明する。一般式(IV)で表される第IVB族遷移金属化合物は、EP-549900号およびカナダ-2084017号に記載された化合物である。

【0071】

【化4】

2個の基は、それらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてよい。

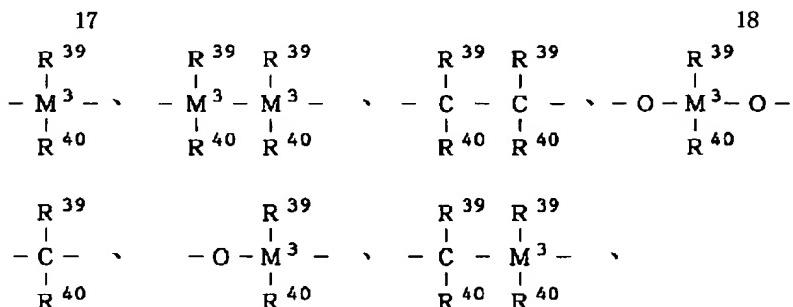
【0074】X⁵およびX⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~10、好ましくは

40 1~3のアルキル基、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素数7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素数8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子を示す。Zは、

【0075】

【化5】

(10)



【0076】-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR³⁹-、-P(R³⁹)-、-P(O)(R³⁹)-、-BR³⁹-または-A1R³⁹-である。

【0077】ただし、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、特にメチル基、炭素数1~10のフルオロアルキル基、好ましくはCF₃基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素数6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素数1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素数8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、炭素数7~40、7~12のアルキルアリール基である。

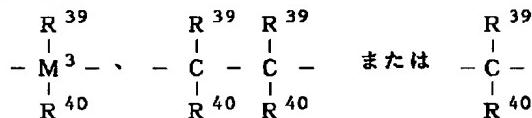
【0078】またR³⁹とR⁴⁰とは、それぞれこれらの結合する原子とともに環を形成してもよい。M³は、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズを示し、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0079】ここで、上述のアルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、そしてハロゲン(ハロゲン化)はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特にフッ素原子または塩素原子である。

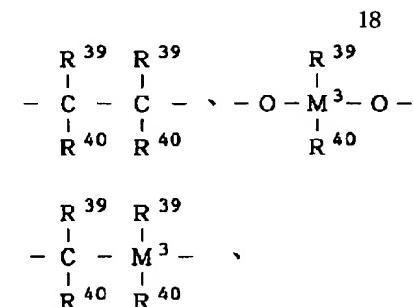
【0080】前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、M²は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R³¹は、互いに同じであり、炭素数1~4のアルキル基であり、R³²~R³⁸は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、X⁵およびX⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~3のアルキル基またはハロゲン原子であり、Zは、

【0081】

【化6】



【0082】(式中、M³はケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子であり、R³¹は、互いに同じであり、炭素数1~4のアルキル基であり、R³²~R³⁸は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、X⁵およびX⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~3のアルキル基またはハロゲン原子であり、Zは、

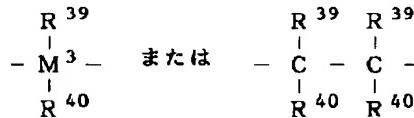


*~4のアルキル基または炭素数6~10のアリール基である)である化合物が好ましく、置換基R³²およびR³⁸は、水素原子であり、R³³~R³⁷は、炭素数1~4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

【0083】さらに、前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、M²は、ジルコニウムであり、R³¹は、互いに同一で炭素数1~4のアルキル基であり、R³²およびR³⁸は、水素原子であり、R³³~R³⁷は、同一でも異なっていてもよく、炭素数1~4のアルキル基または水素原子であり、X⁵およびX⁶は、いずれも塩素原子であり、Zは、

【0084】

【化7】

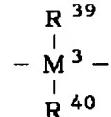


【0085】(式中、M³は、ケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~10のアリール基である)である化合物が好ましい。

【0086】特に、前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、M²は、ジルコニウムであり、R³¹は、メチル基であり、R³²~R³⁸は、水素原子であり、X⁵およびX⁶は、塩素原子であり、Zは、

【0087】

【化8】



【0088】(式中、M³は、ケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なっていてもよく、メチル基またはフェニル基ある)である化合物が好ましい。

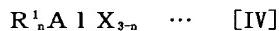
【0089】以下に上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-α}

-アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル- α -アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイル-ビス {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0090】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、上記したような第IVB族遷移金属化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0091】本発明では、上記のような遷移金属化合物[A]を活性化させる化合物[B]（以下成分[B]ともいう）として、(B-1)有機アルミニウム化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0092】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(B-1)は、たとえば下記一般式[IV]で示される。



(式[IV]中、R¹は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記一般式[IV]において、R¹は炭素数1～12の炭化水素基例えればアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0093】このような有機アルミニウム化合物(B-1)としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニ

ニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどを挙げることができる。

【0094】また有機アルミニウム化合物(B-1)として、下記一般式[V]で表される化合物を用いることができる。



(式[V]中、R¹は上記と同様であり、Yは-OR²基、-OSiR³基、-OAlR⁴基、-NR⁵基、-SiR⁶基または-N(R⁷)AlR⁸基であり、nは1～2であり、R²、R³、R⁴およびR⁸はメチル基、エチル基、イソブロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R⁵は水素原子、メチル基、エチル基、イソブロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R⁶およびR⁷はメチル基、エチル基などである。)

具体的には、下記のような化合物が挙げられる。(1) R¹_nAl(OR²)_{3-n}で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(2) R¹_nAl(OSiR³)_{3-n}で表される化合物、たとえばEt₂Al(OSiMe₃)、(iso-Bu)₂Al(OSiMe₃)、(iso-Bu)₂Al(OSiEt₃)など、(3) R¹_nAl(OAlR⁴)_{3-n}で表される化合物、たとえば、Et₂AlOAlEt₂、(iso-Bu)₂AlOAl(iso-Bu)₂など、(4) R¹_nAl(NR⁵)_{3-n}で表される化合物、たとえば、Me₂AlNEt₂、Et₂AlNHMe、Me₂AlNHET、Et₂AlN(SiMe₃)₂、(iso-Bu)₂AlN(SiMe₃)₂など、(5) R¹_nAl(SiR⁶)_{3-n}で表される化合物、たとえば、(iso-Bu)₂AlSiMe₃など、

(6) R¹_nAl(N(R⁷)AlR⁸)_{3-n}で表される化合物、たとえば、Et₂AlN(Me)AlEt₂、(iso-Bu)₂AlN(Et)Al(iso-Bu)₂など。

【0095】これらのうちでは、一般式R¹_nAl、R¹_nAl(OR²)_{3-n}、R¹_nAl(OAlR⁴)_{3-n}で表わされる化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基であり、n=2である化合物が好ましい。

【0096】これらを組み合わせて用いることもできる。本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-276807号公報で開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0097】上記のようなアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えは塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0098】なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0099】アルミノキサンを製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、上記に有機アルミニウム化合物(B-1)として示したものと同様のものが挙げられる。

【0100】これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。有機アルミニウム化合物(B-2)は、組合せて用いることもできる。

【0101】アルミノキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペソタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペソタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハログン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0102】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0103】このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のA1に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するA1原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0104】本発明で用いられる前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以

下成分(B-3)ともいう)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0105】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペントフルオロフェニル)ボロン、MgCl₂、Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃などを挙げることができる。

【0106】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0107】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどを挙げることができる。

【0108】これらは、2種以上組合せて用いることもできる。本発明では、遷移金属化合物[A]を活性化させうる化合物[B]として、上記のような成分(B-1)、(B-2)または(B-3)を組合せて用いることもできる。

【0109】本発明で用いられるメタロセン系触媒は、上記のような遷移金属化合物[A]および成分[B]を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0110】メタロセン系触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペソタン、シクロヘキサン、メチルシクロペソタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハログン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

【0111】これら各成分から触媒を調製するに際して、遷移金属化合物[A]は、約10⁻⁸~10⁻¹モル/リットル(重合容積)好ましくは10⁻⁷~5×10⁻²モル/リットルの濃度で用いることが望ましい。

【0112】成分[B]として(B-1)および/または(B-

-2) が用いられる場合には、遷移金属化合物 [A] の遷移金属に対する成分 [B] 中のアルミニウムの原子比 (A1／遷移金属) で、通常 1.0～1.000 好ましくは 2.0～5.0 の量で用いられる。この有機アルミニウム化合物 (B-1) と有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とが併用されるときには、(B-1) 中のアルミニウム原子 (A1-1) と (B-2) 中のアルミニウム原子 (A1-2) の原子比 (A1-1/A1-2) が 0.02～3 さらには 0.05～1.5 となる量で用いられることが望ましい。

【0113】また成分 [B] として (B-3) が用いられる場合には、遷移金属化合物 [A] と成分 (B-3) とのモル比 ([A] / (B-3)) は、通常 0.01～1.0 好ましくは 0.1～5 の量で用いられる。

【0114】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予めこれら成分を混合する際には、通常 -5.0～1.50 ℃ 好ましくは -2.0～1.20 ℃ の温度で、1 分～5.0 時間好ましくは 5 分～2.5 時間接触させることができる。また、混合接触時には混合温度を変化させてよい。

【0115】本発明で用いられるメタロセン系触媒は、上記成分 [A] および [B] の少なくともいずれかが顆粒状ないしは微粒子状固体（担体）に担持された固体状触媒であってもよい。

【0116】この担体は、無機担体であっても有機担体であってもよい。無機担体としては、たとえば SiO₂、Al₂O₃ などの多孔質酸化物が好ましく用いられる。また有機担体としては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数 2～1.4 の α-オレフィンを主成分として生成される

(共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、ステレンを主成分として生成される重合体あるいは共重合体などを用いることができる。

【0117】また本発明で用いられるメタロセン系触媒は、上記の各触媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンが用いられるが、これらと他のオレフィンとを組合わせて用いることもできる。

【0118】なお本発明では、メタロセン系触媒を形成するに際して、上記のような各成分以外にもプロピレン重合に有用な他の成分、たとえば触媒成分としての水などを用いることができる。

【0119】本発明で用いられるポリプロピレンは、上記のようなメタロセン系触媒の存在下にプロピレンおよび必要に応じて前述したような他のオレフィンを、最終的に前記の組成比になるように (共) 重合させることによって得られる。

【0120】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液

相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンなどの重合モノマー自身を溶媒として用いることもできる。

【0121】重合を懸濁重合法により実施する際には、-5.0～1.00 ℃ 好ましくは 0～90 ℃ の温度で、また溶液重合法により実施する際には、0～25.0 ℃ 好ましくは 2.0～20.0 ℃ の温度で行なうことが望ましい。重合を気相重合法により実施する際には、0～120 ℃ 好ましくは 2.0～100 ℃ の温度で、常圧～1.00 kg/cm² 好ましくは常圧～5.0 kg/cm² の圧力下で行なうことが望ましい。

【0122】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行なうことも可能である。得られるポリプロピレンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0123】ポリプロピレン不織布

20 本発明に係るポリプロピレン製不織布は、上記のようなポリプロピレンを紡糸し、シート状に成形することにより形成されるが、この不織布は、ポリプロピレンとともに発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の成分を含有していてもよい。

【0124】このような他の成分としては、たとえば従来公知の耐熱安定剤、耐候安定剤、各種安定剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどが挙げられる。

30 【0125】たとえば、任意成分として配合される安定剤としては、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) などの老化防止剤、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス [エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、Irganox 1010 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤：商品名) などのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらを組み合わせて用いることもできる。

40 【0126】またシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バーレーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリ

ウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどの充填剤を含有していてよい。

【0127】ポリプロピレンと他の任意成分とは、公知の方法を利用して混合することができる。たとえば前述のようにポリプロピレン変性時に混練することができる。また本発明で用いられるポリプロピレンは、有機過酸化物の存在下に混練して、ポリプロピレンのMFRを所望の値にすることもできる。ポリプロピレンと有機過酸化物との混練は、上記のような任意成分の共存下に混練を行なてもよく、ポリプロピレンを有機過酸化物と混練した後、任意成分と混合してもよい。

【0128】このような有機過酸化物としては、たとえばメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名:パーエキシン25B)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル類などを挙げることができる。

【0129】このような有機過酸化物は、ポリプロピレン100重量部に対して、通常0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部の量で用いることができる。

【0130】本発明に係るポリプロピレン製不織布は、上記のようなポリプロピレンあるいは必要により任意成分を加えたポリプロピレン組成物を、従来公知の紡糸方法により纖維化し、シート状に形成することにより形成される。

【0131】紡糸方法としては、乾式紡糸法、湿式紡糸法、溶融紡糸法、エマルジョン紡糸法などを挙げることができる。これらのうちでも特に溶融紡糸法が好ましい。この溶融紡糸法では、ポリプロピレン(または組成物)を融点(または軟化点)以上分解温度未満の温度、好ましくは180~260℃の温度に加熱して溶融状態にした後、ノズルから押し出し、押出された樹脂を冷却しながら巻き取りポリプロピレンのフィラメント(纖維原糸)を得ることができる。この際には、種々の形態のノ

ズルが使用できるが、L/Dの値が10/0.5~60/3mm程度のノズルが好ましい。またノズルからの樹脂の押し出し速度は、通常は0.01~100m/min、好ましくは0.05~10m/min程度である。上記のような速度で押し出されたモノフィラメントの巻き取り速度は、通常は10~10000m/min、好ましくは100~5000m/minである。従ってノズルから押し出されたモノフィラメントは通常は巻き取りの際に延伸され、この際の延伸倍率は通常は10~10000、好ましくは100~5000である。

【0132】このように紡糸することにより得られた原糸には、不純物の除去、緊張延伸、熱処理、精錬、染色などを目的とする後処理工程における処理を施すことができる。

【0133】上記のように得られたフィラメントは、従来より公知の方法たとえばスパンボンド法、メルトプローン法、カード機法などによりシート状に形成され、不織布が形成される。

【0134】たとえば短纖維状のポリプロピレンを紡績用カード機でシート状に形成することにより吸油布(オイルマット)用不織布を形成することができる。この際には、短纖維状のポリプロピレンを空気流で飛散させ降下させてなるランダムウェブを上記のように接合してもよく(乾式法)、また短纖維状のポリプロピレンを水あるいは接着剤に分散させて抄紙機で漉いてもよい(湿式法)。

【0135】また本発明では、ポリプロピレンを溶融紡糸すると同時にウェブを作り、融着させてもよい。本発明に係るポリプロピレン製不織布は、特に限定されないが目付量が10~100g/m²程度好ましくは15~50g/m²であることが望ましい。

【0136】

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン製不織布は、特定のポリプロピレンから形成されており、従来公知のポリプロピレン製不織布に比べて表面ベタツキ感がなく、またヒートシール性に優れている。

【0137】このような本発明に係るポリプロピレン製不織布は、手術着、紙おむつ、生理用品などの医療・衛生材、包装材などの産業資材、油吸着材などの工業資材、ゴミ袋などの日用雑貨用途に好適に利用することができる。

【0138】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0139】なお本明細書において、ポリプロピレンの分子量分布および不織布のヒートシール性、表面ベタツキ感は下記のように測定または評価した。

【0140】[分子量分布(Mw/Mn)]分子量分布(Mw/Mn)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

【0141】分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直徑72mm、長さ600mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw<1000およびMw>4×10⁶については東ソー社製を用い、1000< Mw < 4×10⁶についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0142】[ヒートシール性] 縦10cm×横5cmの不織布試料を、流れ方向を縦として10枚切出し、互いに重ね合わせて熱板ヒートシール機によりヒートシールした。

【0143】このとき上段シールバーは5mm巾、下段シールバーは25mm巾で2mmのシリコンゴムを貼ったものを用いた。シール条件は、シール温度が上段155°C、下段150°C、シール圧力2kg/cm²、シール時間1.0秒とした。このようにヒートシールした試料を、引張試験機によりゲージ長100mm、引張速度300mm/分で引張試験して、ヒートシール強度を評価した。

【0144】[ベタツキ感] カトーテック社製KES-70摩擦感テスターを用いて、表面摩擦抵抗値(MIU)によりベタツキ感を評価した。数値が小さいほどベタツキ感が小さいことを示す。以下に実施例で用いたポリプロピレンの製造例を示す。

【0145】

【製造例1】充分に窒素置換した2リットルのステンレス製オートクレーブに、精製したn-ヘキサン750mlを入れ、プロピレン雰囲気下で20分攪拌した。反応系を昇温し、60°Cになった時点ではメチルアルミニノキサンをA1原子に換算して0.2ミリモル、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.03ミリモル加え5分間攪拌した。次いでn-ヘキサン100mlを加え、トリイソブチルアルミニウムを1.5ミリモル加えて5分間攪拌した後、プロピレンガス(1.6リットル/h)を2時間、20°Cで流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、ヘキサン150mlで3回洗浄し、n-デカンで再懸濁した。その結果、固体触媒1g当たりポリプロピレン3gを有し、ジルコニウムが0.0096ミリモル、アルミニウムが4.78ミリモル担持された固体触媒成分(b-1)を得た。この際、反応器および攪拌羽根への予備重合触媒の付着は認められず、得られた予備重合触媒は良好な形状をしていた。

【0146】

【製造例2】

触媒の調製

充分に窒素置換したガラス製フラスコにメチルアルミニノキサンのトルエン溶液(A1; 1.52モル/リットル、CH₃/A1モル比; 2.12)800mlを装入した。

【0147】フラスコ内の温度を37~40°C、留出温

度を27~28.5°C一定下、30mmHgにて4時間蒸留し、液部を完全に留出させた。フラスコには乾固した白色のメチルアルミニノキサン53.6gが残った。この固体状のメチルアルミニノキサンにトルエン650mlを加え再溶解した。このようにして得られたメチルアルミニノキサン/トルエン溶液は、A1濃度が1.32モル/リットルの無色透明な均一溶液であり、CH₃/A1比(モル比)は1.54であった。

【0148】充分に窒素置換した400mlの反応器に200°Cで4時間乾燥したシリカ(富士デヴィソン社製F-948)10gおよびトルエン150mlを装入し、攪拌しながら系を0°Cとした。ここへ、前記メチルアルミニノキサン/トルエン溶液をアルミニウム原子に換算して6.7ミリモル窒素雰囲気下で60分かけて滴下した。次いで、この温度で30分、95°Cで4時間反応させた。反応系を放冷し、60°Cになった時点で上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、続いて室温下トルエン150mlで3回洗浄し、全容量が150mlとなるようトルエンを加え再懸濁した。その結果、シリカ1gに対してA1を5.5ミリモル有する固体成分(a-1)を得た。

【0149】充分に窒素置換した200mlの反応器に、上記で得た固体成分(a-1)をA1原子に換算して9ミリモル、トルエンに溶解したrac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.03ミリモル加え5分間攪拌した。次いでn-ヘキサン100mlを加え、トリイソブチルアルミニウムを1.5ミリモル加えて5分間攪拌した後、プロピレンガス(1.6リットル/h)を2時間、20°Cで流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、ヘキサン150mlで3回洗浄し、n-デカンで再懸濁した。その結果、固体触媒1g当たりポリプロピレン3gを有し、ジルコニウムが0.0096ミリモル、アルミニウムが4.78ミリモル担持された固体触媒成分(b-1)を得た。この際、反応器および攪拌羽根への予備重合触媒の付着は認められず、得られた予備重合触媒は良好な形状をしていった。

【0150】プロピレン共重合

【0150】充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、プロピレン400g、エチレン10リットルを仕込み、50°Cに昇温してトリイソブチルアルミニウム1.0ミリモルおよび上記で得られた固体触媒成分(b-1)をジルコニウムとして、0.0005ミリモル加え、60°Cで1時間重合を行った。

【0151】得られたポリプロピレンは、123.4gであり、重合活性は2400g/g触媒、247kg-gポリマー/mmol-Zr·hであり、エチレン成分含量は1.0モル%、n-デカン可溶成分量が0.6重量%、MFRが1.05g/10分、融点が131°C、嵩密

度が 0.40 g/cm^3 であった。

【0152】過酸化物による変性

上記で得られたポリプロピレン100重量部にBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)0.1重量部、Irganox 1010 0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、およびパーへキシン25B 0.07重量部配合し、ヘンシェルミキサーで混合した後、200~250°Cに設定した押出機で溶融混練してポリプロピレンを変性した。

【0153】

【製造例3】

触媒の調製

充分に窒素置換した200m1の反応器に、製造例2で得た固体成分(a-1)をA1原子に換算して9ミリモル、トルエンに溶解したrac-ジメチルシリレンビス[1-(2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.03ミリモル加え5分間攪拌した。次いでn-ヘキサン100m1を加え、トリイソブチルアルミニウムを1.5ミリモル加えて5分間攪拌した後、プロピレンガス(1.6リットル/hr)を2時間、20°Cで流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、ヘキサン150m1で3回洗浄し、n-デカンで再懸濁した。その結果、固体触媒1g当たりポリプロピレン3gを有し、ジルコニウムが0.0094ミリモル、アルミニウムが4.82ミリモル担持された固体触媒成分(b-2)を得た。

【0154】プロピレン共重合

充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、プロピレン400g、エチレン6リットルを仕込み、50°Cに昇温してトリイソブチルアルミニウム1.0ミリモルおよび固体触媒成分(b-2)をジルコニウムとして、0.0005ミリモル加え、60°Cで1時間重合を行った。

【0155】得られたポリプロピレンは、143gであり、重合活性は 2700 g/g 触媒、 $286\text{ kg-polymer/mmole-Zr\cdot hr}$ であり、エチレン成分含量は5.0モル%、n-デカン可溶成分量が0.48重量%、MFRが2.0g/10分、融点が129°C、嵩密度が0.42g/cm³であった。

【0156】過酸化物による変性

このポリプロピレンを、製造例2と同様にして変性し、ポリプロピレン(3)を得た。

【0157】

【製造例4】

触媒の調製

充分に窒素置換した200m1の反応器に、前記の固体成分(a-1)をA1原子に換算して9ミリモル、トルエンに溶解したrac-ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル*

*-4,5-ベンゾインデニル)]ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.03ミリモル加え5分間攪拌した。次いでn-ヘキサン100m1を加え、トリイソブチルアルミニウムを1.5ミリモル加えて5分間攪拌した後、プロピレンガス(1.6リットル/hr)を2時間、20°Cで流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、ヘキサン150m1で3回洗浄し、n-デカンで再懸濁した。その結果、固体触媒1g当たりポリプロピレン3g

10 を有し、ジルコニウムが0.0091ミリモル、アルミニウムが5.01ミリモル担持された固体触媒成分(b-3)を得た。

【0158】プロピレン共重合

充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、プロピレン400g、エチレン2リットルを仕込み、50°Cに昇温してトリイソブチルアルミニウム1.0ミリモルおよび固体触媒成分(b-3)をジルコニウムとして、0.0005ミリモル加え、60°Cで1時間重合を行った。

20 【0159】104.9gのポリプロピレンが得られた。このポリプロピレンのMFRは2.05g/10分、融点は138°Cであった。またエチレン成分含量は8.0モル%であった。

【0160】過酸化物による変性

このポリプロピレンを、製造例2と同様にして変性し、ポリプロピレン(4)を得た。

【0161】

【実施例1~4】上記のようにメタロセン系触媒を用いて得られた各ポリプロピレン(実施例番号と同じ番号の製造例のもの)を、押出機で溶融混練した後、0.6φ、1141孔の紡糸口金から単孔あたり毎分0.6gで紡糸した後、エアーサッカーにより引取り、分散・堆積させた後、ヒートエンボスにより点融着させて目付が20g/m²の不織布を製造した。結果を表1に示す。

【0162】

【比較例1】固体状チタン触媒成分を用いて製造されたポリプロピレン(エチレン成分含量0.38モル%、MFR=3.4g/10分、分子量分布(Mw/Mn)=2.65)を用いて実施例1と同様にして不織布を製造した。結果を表1に示す。

【0163】

【比較例2】製造例2のプロピレン共重合を、メタセロング系触媒にかえて固体状チタン触媒成分を用いて製造した。得られたポリプロピレンのエチレン成分含量は1.1%で、MFRは2.8g/10分であった。これを用いて実施例1と同様にして不織布を製造した。結果を表1に表す。

【0164】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
MFR (g/10分)	33	36	67	90	34	38
Mw/Mn	2.1	1.9	2.0	2.3	2.65	2.8
ヒートシーロ密度 (kg/5cm)	0.63	0.70	0.78	0.80	0.31	0.6
MIU	0.248	0.250	0.253	0.255	0.259	0.32